

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003 年 10 月 23 日 (23.10.2003)

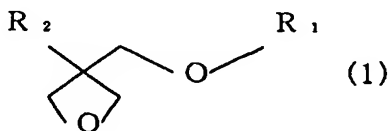
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/087187 A1

- (51) 国際特許分類: C08G 59/20, G03F 7/038 (74) 代理人: 野口 恭弘 (NOGUCHI, Yasuhiro); 〒105-0003 東京都港区西新橋1丁目4番10号 西新橋3森ビル Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/04666
- (22) 国際出願日: 2003 年 4 月 11 日 (11.04.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-112353 2002 年 4 月 15 日 (15.04.2002) JP  
特願 2002-331948 2002 年 11 月 15 日 (15.11.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東亜合成株式会社 (TOAGOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒105-8419 東京都港区西新橋1丁目14番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 稲田 和正 (INATA, Kazumasa) [JP/JP]; 〒455-0027 愛知県名古屋市中区船見町1番地の1 東亜合成株式会社内 Aichi (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ACTINIC RADIATION HARDENABLE RESIN COMPOSITION AND HARDENING PRODUCT THEREOF

(54) 発明の名称: 活性エネルギー線硬化型樹脂組成物およびその硬化物



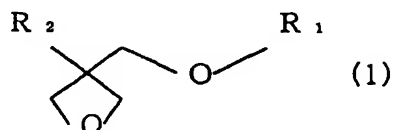
(57) Abstract: An actinic radiation hardenable resin composition that can be used in production of electronic equipment members and optical members, printing, etc.; and a hardening product obtained by hardening the composition with actinic radiation. The actinic radiation hardenable resin composition is characterized by comprising a polyepoxy polymer of polybutadiene skeleton or hydrogenated polybutadiene skeleton having two or more glycidyloxy groups per molecule, an oxetane compound of the following formula (1) and/or a monoepoxy compound having 8 to 30 carbon atoms, and a cationic photopolymerization initiator: (1) wherein R<sub>1</sub> represents a branched or unbranched alkyl of C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>, or a phenyl substituted with an alkyl of C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>; and R<sub>2</sub> represents hydrogen or a branched or unbranched alkyl of C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

[続葉有]



## (57) 要約:

本発明は、電子機器部材・光学部材の製造、印刷等を使用可能な活性エネルギー線硬化型樹脂組成物、該組成物を活性エネルギー線で硬化した硬化物に関する。本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、ポリブタジエン骨格または水素添加ポリブタジエン骨格を有する分子の1分子あたりグリシジルオキシ基を2個以上有する多官能エポキシポリマーと、下記式(1)のオキセタン化合物および／または炭素数8～30の単官能エポキシ化合物と、光カチオン重合開始剤とを含むことを特徴とする組成物である。



式(1)中、 $R_1$ は炭素数6～30個の分岐を有してもよいアルキル基又は炭素数が4～30のアルキル基で置換されたフェニル基を表し、 $R_2$ は水素原子または炭素数1～6個の分岐を有してもよいアルキル基を表す。

## 明 細 書

## 活性エネルギー線硬化型樹脂組成物およびその硬化物

## 5 技術分野

- 本発明は、電子機器部材または光学部材を製造する際に用いることができ、また、印刷等にも使用可能な活性エネルギー線硬化型樹脂組成物に関するものである。また、本発明は、該活性エネルギー線硬化型組成物を硬化してなる、室温において非常に低弾性率でありながら形状変化後の復元性に優れ、かつITO（スズドープ酸化インジウム）蒸着膜等の濡れ性の悪い基材への密着性に優れた硬化物に関する。さらに、本発明は、透明タッチパネルのITO蒸着膜またはこの上に形成された配線を被覆する被覆物や、光ファイバーをコーティングする被覆物に関する。

## 15 背景技術

- 近年、電子機器部材または光学部材を製造する際に、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を使用する場面が増えている。その理由としては、生産性が高いこと、有機溶剤を使用しないために作業環境が向上すること、等が挙げられる。
- このような背景から、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物に対し、その使用される部位に応じて、様々な物性が要求されるようになってきた。
- 例えば、アナログ抵抗膜方式の透明タッチパネルに於いては、一般に、上面と下面の抵抗膜間に樹脂製のドットスペーサーが使用される。タッチパネルの感度を向上させようとする場合、このドットスペーサーは、室温付近に於いて、より低い弾性率と形状変化後の優れた復元性を共に満たすことが望ましい。また、ITO等の抵抗膜上に銀等による導電膜の配線を施し、これを樹脂で被覆して絶縁する場合に於いても、感度の向上を考えると、被覆する絶縁層が低弾性率であり、かつ形状変化後の復元性に優れることが望ましい。
- ここで、ドットスペーサーや絶縁層は、ITO蒸着膜や銀等の、基材に対する密着性に優れることが好ましい。

また、ドットスプレーや絶縁層は形状が微細であるため、印刷により塗布されることが多いが、この場合、樹脂は適度な粘度を有することが必要となる。

従来の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物でも、その硬化物の弾性率が低いというだけのものでは、UV粘着材等の樹脂が存在する。しかしながら、これらは形状変化後の復元性に劣るものであり、言い換えれば、動的粘弾性測定における $\tan \delta$ が大きいものである。

一方、室温付近における弾性率（貯蔵弾性率）が低く、かつ形状変化後の復元性に優れた（ $\tan \delta$ が小さい）硬化物を与える活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は数少なく、そのレベルが、動的粘弾性測定（25℃、1Hz）において、貯蔵弾性率（ $G'$ ）が $1.2 \times 10^5$  Pa以下かつ $\tan \delta$ が0.14以下である硬化物はシリコン系以外のものでは見当たらない。しかし、シリコン系の樹脂は、各種基材への密着性が極端に悪いため、基材への密着性が要求される場面には適さない。

また、シリコン系樹脂を含まない活性エネルギー線硬化型樹脂組成物でも、基材が濡れ性の悪い金属酸化物蒸着膜である場合、例えばITOの蒸着膜である場合は、十分な密着性を得ることはできなかった。

すなわち、従来の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物では、動的粘弾性測定（25℃、1Hz）において、貯蔵弾性率（ $G'$ ）が $1.2 \times 10^5$  Pa以下かつ $\tan \delta$ が0.14以下であり、しかもITO蒸着膜への密着性に優れた硬化物を与えることはできなかった。

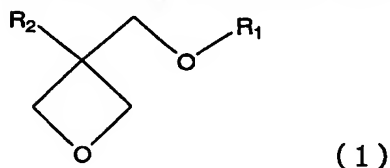
#### 発明の開示

本発明が解決しようとする課題は、低弾性率でありながら形状変化後の復元性に優れ、ITO蒸着膜等の濡れ性の悪い基材への密着性にも優れた硬化物を与え、さらには印刷等に使用可能な適度な粘度を有する活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を提供することである。

本発明者は、前記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、以下の発明により前記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成した。

ポリブタジエン骨格または水素添加ポリブタジエン骨格を有する分子の1分子

あたりグリシジルオキシ基を2個以上有する多官能エポキシポリマー（成分A）と、下記式（1）のオキセタン化合物（成分B）および／または炭素数8～30の単官能エポキシ化合物（成分C）と、光カチオン重合開始剤（成分X）とを含むことを特徴とする活性エネルギー線硬化型樹脂組成物、



- 5 式（1）中、 $R_1$ は炭素数6～30個の分岐を有してもよいアルキル基又は炭素数が4～30のアルキル基で置換されたフェニル基を表し、 $R_2$ は水素原子または炭素数1～6個の分岐を有してもよいアルキル基を表わす。

上記の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を硬化して得られる硬化物は、また各種の基材への密着性に優れ、低弾性率と良好な形状復元性を備えるため、種々

- 10 の用途を有する。

この硬化物は、動的粘弾性測定の実験値が、25℃、1 Hzにおいて、貯蔵弾性率（ $G'$ ）が $1.2 \times 10^5$  Pa以下であり、かつ $\tan \delta$ が0.14以下であることが好ましい。

- 15 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

なお、以下の文においては、ポリブタジエンおよび水素添加ポリブタジエンを単に「ポリブタジエン」と、また、ポリブタジエン骨格および水素添加ポリブタジエン骨格を、単に「ポリブタジエン骨格」と言う。

- 20 本発明の活性エネルギー線硬化型組成物は、ポリブタジエン骨格を有する分子1分子あたりグリシジルオキシ基を2個以上有する多官能エポキシポリマー（成分A）と、後述のオキセタン化合物（成分B）および／または炭素数8～30の単官能エポキシ化合物（成分C）と、光カチオン重合開始剤（成分X）を必須成分として含有する。

- 25 言い換えると、本発明の活性エネルギー線硬化型組成物は、必須成分として、

(i) 成分A、成分B及び成分Xを含むか、(ii) 成分A、成分C及び成分Xを含むか、または(iii) 成分A、成分B、成分C及び成分X、を含む。

本発明においては、成分A以外の多官能エポキシ化合物および／または多官能オキセタン化合物を、樹脂成分の合計100部に対し10部以上含まないことが好ましい。ここで、「多官能エポキシ化合物」とは、1分子あたりオキシラン環を2個以上有する化合物をいう。また、「多官能オキセタン化合物」とは、1分子あたりオキセタン環を2個以上有する化合物をいう。なお、本発明において配合比率は、質量に基づく。

また、本発明の活性エネルギー線硬化型組成物は、前記式(1)のオキセタン化合物(成分B)および／または炭素数8～30の単官能エポキシ化合物(成分C)を必須成分として含有することができる。さらにガラス転移温度が-30℃以下であるポリマー(成分D)を任意成分として含有しても良い。以下、本発明の活性エネルギー線硬化型組成物を構成する必須成分及び任意成分につき説明する。

#### 15 (成分A)

成分Aは、ポリブタジエン骨格を有する分子1分子あたりグリシジルオキシ基を2個以上有する多官能エポキシポリマーであり、例えば、両末端に水酸基を有するポリブタジエンの両末端水酸基をグリシジルオキシ基としたもの、両末端にカルボキシル基を有するポリブタジエンの両末端にグリシジルオキシ基を1分子内に2個有する分子を付加させたもの等が挙げられる。本発明においては、両末端に水酸基を有するポリブタジエンの両末端水酸基をグリシジルオキシ基としたものが好ましく用いられる。

成分Aとして、ポリブタジエン骨格に替えて、ポリイソブレン骨格を有し、分子1分子あたりグリシジルオキシ基を2個以上有するポリマーも使用して所期の効果を達成できる。

ここで、ポリブタジエンは、ラジカル重合で得たものであっても、アニオン重合で得たものであっても良い。成分Aにおけるポリブタジエンの分子量は、好ましくは1,000～100,000、さらに好ましくは2,000～100,000、特に好ましくは2,000～10,000である。

また、本発明における水素添加ポリブタジエンとは、好ましくはその水素添加率が60%以下であり、さらに好ましくは40%以下であり、最も好ましくは20%以下である。水素添加率を高くしすぎると相溶性が悪くなる場合がある。

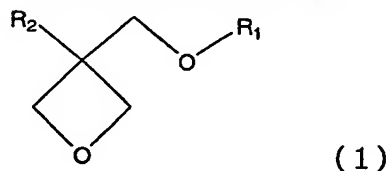
成分Aとなるポリマーの主鎖骨格は、ポリブタジエン単独のものに限らず、アクリロニトリル、スチレン、ブテン等、ブタジエン以外のモノマーとのブロック共重合体であっても良い。ただし、主鎖骨格中にポリブタジエンのブロックを有することが必須である。このポリブタジエンブロックの分子量は、好ましくは1,000~100,000、さらに好ましくは2,000~100,000、特に好ましくは2,000~10,000である。

10 本発明における成分Aは、グリシジルオキシ基を1分子中に2個以上有するポリマーであるが、グリシジルオキシ基の好ましい個数は2個である。グリシジルオキシ基の個数が多すぎると、硬化物の貯蔵弾性率が大きくなり好ましくない。

成分Aの具体例として、水酸基末端ポリブタジエンの水酸基をエピクロロヒドリンと反応させたもの、水酸基末端ポリブタジエンの両水酸基をグリシジルオキシ基としたデナレックスR-45EPT（ナガセケムテックス社製）、 $\alpha$ ,  $\omega$ -ポリブタジエンジカルボン酸由来のNISSO-PB EPB-13（日本曹達（株）製）が挙げられる。

（成分B）

本発明における成分Bは、下記式（1）で示されるオキセタン化合物である。



20 式中、 $R_1$ は炭素数6~30個の分岐を有してもよいアルキル基又は炭素数が4~30の分岐を有してもよいアルキル基で置換されたフェニル基であり、例えば、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、オクタデシル基、2,4-ジ-tert-ブチルフェニル基、2,4-ジ-tert-アミルフェニル基、ノニルフェニル基、ドデシルフェニル基、オクタデシルフェニル基などが挙げられる。

25 また、 $R_2$ は水素原子または炭素数1~6個の分岐を有してもよいアルキル基

で、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基、アミル基、イソアミル基、ヘキシル基などが挙げられる。

5  $R_1$  又は  $R_2$  で示されるアルキル基は置換基を有していても良い。この置換基としては、カチオン重合を阻害しない限り任意の置換基が許容され、カチオン重合に悪影響を及ぼさない任意の置換基によりアルキル基を置換することができる。このアルキル基に許容される置換基群としては、C 1～12のアルコキシ基、C 2～12のアシルオキシ基、C 2～12のアルコキシカルボニル基、フェニル基、ベンジル基、ベンゾイル基、ベンゾイルオキシ基、ハロゲン原子、フェニル  
10 チオ基が例示できる。

成分Bの具体例として、 $R_1$  が炭素数8の2-エチルヘキシル基で $R_2$  がエチル基であるオキセタンモノマーOXT-212（東亜合成（株）製）、及び、 $R_1$  が炭素数18のオクタデシル基で $R_2$  がエチル基であるオキセタンモノマーOXR-18（東亜合成（株）製）などがある。

15 オキセタン化合物は、反応性が良好であり、短時間での光硬化が達成されるため好ましく使用される。 $R_1$  が2-エチルヘキシル基であり、 $R_2$  がエチル基であるオキセタン化合物は、優れた希釈剤、硬化促進剤、柔軟性付与剤および表面張力低下剤として、好ましく使用される。

本発明の組成物の一実施態様は、成分Aおよび成分Bを必須の樹脂成分として  
20 含む。これにより、組成物を硬化することにより得られる硬化物のガラス転移温度を下げ、かつ架橋密度を小さくすることができる。結果として、室温付近における弾性率が小さく、かつ形状変化後の復元性が良い硬化物が得られる。また、本発明の硬化物はITO蒸着膜のように非常に濡れ性の悪い基材に対しても、優れた密着性を有する。さらに、成分Bが重合性に優れるため、硬化性に優れるばかりか、脆くない硬化物が得られる。その上、高粘度の成分Aと低粘度の成分B  
25 から構成されるため、組成物の粘度を幅広い範囲に調整することが可能である。

本発明の組成物の別の実施態様は、成分Aおよび成分Cを必須の樹脂成分として含む。本発明の組成物のさらに別の実施態様は、成分A、成分Bおよび成分Cを必須の樹脂成分として含む。このいずれの組み合わせによっても、組成物を硬



化することにより得られる硬化物のガラス転移温度を下げ、かつ架橋密度を小さくすることができる。

本発明の活性エネルギー線硬化型組成物は、成分A以外の多官能エポキシ化合物および多官能オキセタン化合物を樹脂成分全体を合計100部として10部以上含まないことが好ましい。換言すると、成分A以外の多官能エポキシ化合物および/または多官能オキセタン化合物を含有する場合には、これらの含有量の合計は、樹脂成分全体を合計100部として10部未満であることが好ましく、5部未満が更に好ましい。多官能オキセタン化合物および多官能エポキシ化合物は、組成物の硬化速度を向上させ、さらに硬化後の強度を制御する目的で使用する

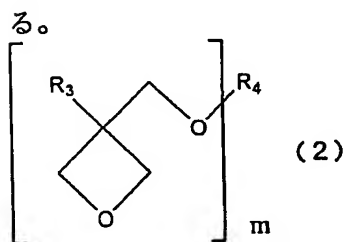
10 こともできるが、その含有率が樹脂成分100部に対し10部以上となると、硬化物の弾性率が大きくなり好ましくない。

なお、本発明において「樹脂成分」とは樹脂組成物から光カチオン重合開始剤（成分X）等の重合開始剤を除いたものを言う。さらに、充填剤、増量剤その他の添加剤が用いられている場合は、これらを除いたものを言う。

15 成分A以外の多官能エポキシ化合物として、例えば、ジシクロペンタジエンジオキサイド、リモネンジオキサイド、4-ビニルシクロヘキセンジオキサイド、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ジ(3, 4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ハロゲン化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビス

20 フェノールF型エポキシ樹脂、o-, m-, p-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂等が例示される。

多官能オキセタン化合物としては、下記式(2)で表される化合物が例示される。



式中mは2以上の自然数を示し、R<sub>3</sub>はメチル基またはエチル基を示し、R<sub>4</sub>は

25 m価の連結基を示す。

## (成分C)

本発明の組成物には、上記成分Aおよび成分Bに、炭素数8～30の単官能エポキシ化合物（成分C）を配合すること、または成分Aに成分Cを配合することができる。

- 5 炭素数8～30の単官能エポキシ化合物（成分C）は、分岐を有しても良い炭素数8～30のアルキル基に1個のエポキシ基を有する化合物である。このアルキル基としては、オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基およびオクタデシル基などが挙げられる。

- 成分Cの具体例としては、1，2-エポキシヘキサデカン（商品名：UVR-  
10 6216、ダウ・ケミカル日本(株)）が挙げられる。

- 本発明における成分Aの好ましい配合部数は、成分Aの構造によって異なるが、樹脂成分全体を100部として1～50部であり、好ましくは10～50部、より好ましくは25～45部である。1部より少ない場合は、硬化性が悪くなる、均一な硬化物が得られない等の問題が生じる。また、50部より多い場合  
15 は、硬化物の弾性率が大きくなるので好ましくない。

- 一方、本発明における成分B又は成分Cを単独で用いる場合、及び成分Bと成分Cを併用する場合の配合部数は特に限定するものではないが、樹脂成分全体を100部として成分Bおよび／または成分Cが10～80部であり、好ましくは20～70部、より好ましくは30～60部である。成分B及び成分Cの合計量  
20 が少なすぎる場合、例えば10部未満である場合は、低弾性率と形状復元性の両立が悪くなるため好ましくない。また、80部より多い場合、組成物の粘度が低くなりすぎ、フィラー等を配合したとしても印刷に適した粘度とすることが困難となるので、好ましくない。

## (成分D)

- 25 本発明の組成物をスクリーン印刷等の方法で塗工する場合、適度な粘度が必要になる。最終的な粘度はシリカ等のフィラーを配合して増加させることができるが、樹脂として室温で100mPa・s以下のものは、スクリーン印刷等に好適に使用することができない。このような場合、樹脂として室温で数百mPa・s以上の粘度を有することが必要であり、数千mPa・sの粘度であることが好ま

しい。

上述のような理由から、組成物の硬化前の粘度を高くする目的で、本発明の組成物には、ガラス転移温度が $-30^{\circ}\text{C}$ 以下であるポリマー（成分D）を配合することができる。ガラス転移温度が $-30^{\circ}\text{C}$ より高いポリマーを配合していくと、硬化物の室温付近における弾性率および $\tan\delta$ が大きくなるため好ましくない。

5 また、成分Dは、硬化前および硬化後における相溶性の良いものが好ましい。

本発明の組成物への成分Dの配合は、樹脂成分全体を100部として、好ましくは50部以下であり、さらに好ましくは40部以下である。50部より多い場合は、硬化物の室温付近における $\tan\delta$ が大きくなるので好ましくない。

10 上記ポリマー（成分D）の好適な例としては、無水マレイン酸を1分子当たり1~20個付加させたポリブタジエンまたはポリイソブレン、またはこれらの酸無水物をアルコールにて開環させたものが挙げられる。ここで、酸無水物は、適当なアルコールにて開環させておいた方が、組成物の経時安定性の点から好ましい。酸無水物を開環させるアルコールは特に限定するものではないが、炭素数1

15 ~10のアルキルアルコールであることが好ましく、特に好ましいのはメタノールである。

成分Dの具体例としては、水酸基末端ポリブタジエン（出光石油化学（株）製、Poly bd R-45HT）、 $\alpha$ 、 $\omega$ -ポリブタジエングリコール（日本曹達製、G-3000）、 $\alpha$ 、 $\omega$ -ポリブタジエングリコールの水素添加物（

20 日本曹達製、GI-3000）、 $\alpha$ 、 $\omega$ -ポリブタジエンジカルボン酸（日本曹達製、C-1000）、 $\alpha$ 、 $\omega$ -ポリブタジエンジカルボン酸の水素添加物（日本曹達製、CI-1000）、ポリイソブレンに無水マレイン酸を付加した後、メタノールにて開環したポリマー（（株）クラレ製、クラブレンLIR-410）、無水マレイン酸を付加したポリブタジエン（日本石油化学（株）製、日石

25 リブタジエンM-1000-80）等が挙げられる。

本発明の組成物には、活性エネルギー線の照射によりカチオン重合を開始させるカチオン重合開始剤（成分X）を配合することが必要である。カチオン重合開始剤は、樹脂組成物に溶解することが必要であり、硬化性に優れるものが好ましい。

このカチオン重合開始剤としては、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルフォニウム塩、セレンニウム塩、ビリジニウム塩、フェロセニウム塩、フォスフォニウム塩、チラビリニウム塩が挙げられるが、熱的に比較的安定である芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルフォニウム塩等のオニウム塩光開始剤が好ましく使用される。なお、オニウム塩光開始剤を活性化させるためには、活性エネルギー線として紫外線や可視光を照射することが好ましい。

芳香族ヨードニウム塩及び芳香族スルフォニウム塩等のオニウム塩光開始剤を使用する場合、アニオンとしては $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ などが挙げられ、これらの中でも、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ をアニオンとしたヨードニウム塩はオキセタン化合物との相溶性も良く好適である。

本発明の組成物が、成分Aと成分Cとを必須成分とする場合には、リン系の $\text{PF}_6^-$ を含有する光カチオン重合開始剤よりも、成分Xのアニオンとして $\text{SbF}_6^-$ または $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ を含有する光カチオン重合開始剤を用いることが、硬化性の点から好ましい。

本発明の組成物が、成分Aと成分Bとを必須成分とする場合には、いずれの光カチオン重合開始剤も好ましく用いることができる。

本発明においては、活性エネルギー線として、X線、電子線等を使用することもできるが、紫外線を用いることが好ましい。本発明において活性エネルギー線として紫外線を使用する場合には、その波長範囲は特に限定されないが、150～400nmであることが好ましく、200～380nmであることがより好ましい。紫外線を用いる場合、上述した種々の光カチオン重合開始剤を活性化して本発明の硬化型樹脂組成物のカチオン重合を効率よく開始できる。本発明の樹脂組成物に対して好適な光カチオン重合開始剤は、カチオン成分がビス(アルキルフェニル)ヨードニウム、アニオン成分が $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ または $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ であるものであり、特に好適なものを具体的に挙げると、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート(GE東芝シリコン社製、UV-9380Cの主成分)、トリルクミルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(ローディア社製、PHOTOINITIATOR 2074)等が挙げられる。

また、本発明の樹脂組成物には、必要に応じてさらにカチオン重合開始剤の活性を高めるため、増感剤を併用することもできる。上記光カチオン重合開始剤と併用する増感剤は特に限定するものではないが、一般的に使用される光ラジカル重合開始剤が好適に使用できる。

- 5     本発明において用いることができる典型的な増感剤は、クリペロがアドバンスド イン ポリマーサイエンス (Adv. in Polymer Sci., 62, 1(1984))で開示している化合物を用いることが可能である。具体的には、ビレン、ペリレン、アクリジンオレンジ、チオキサントン、2-クロロチオキサントン及びベンゾフラビン等がある。
- 10    さらに、一般的に使用可能な光ラジカル重合開始剤として、ベンゾフェノン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジクロロチオキサントン等のチオキサントン類、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインエーテル類、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン等のベンジ
- 15    ルジメチルケタール類、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等の $\alpha$ -ヒドロキシアールキルフェノン類、カンファークノン等の $\alpha$ -ジカルボニル化合物等が挙げられる。
- 20    本発明においては、チオキサントン類または $\alpha$ -ヒドロキシアールキルフェノン類が最もオニウム塩の活性を高め好適である。

- 光カチオン重合開始剤(成分X)および増感剤の配合量は、紫外線の照射量や樹脂の硬化性に応じて適宜に調整できるが、概ね、樹脂成分の合計100部に対し、0.1~10部とすることが好ましく、0.1~5部が更に好ましい。そして、増感剤を本発明の組成物に添加する場合、成分Xと増感剤との割合は、成分
- 25    Xが1部に対して増感剤は0.05~5部であることが好ましく、0.5~3部が更に好ましい。成分Xおよび増感剤の配合量が0.1部よりも少ない場合は硬化性に劣り、逆に10部より多い場合は硬化物に真に必要な成分を減少させて硬化物の物性が低下する場合や、硬化物の着色が激しくなる場合がある。

本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、活性エネルギー線で硬化させた後、更に加熱して重合し重合率を高めることもできる。この場合は、熱カチオン重合開始剤を配合することが好ましい。

この熱カチオン重合開始剤とは、加熱により活性化されエポキシ化合物および  
5 オキセタン化合物などが有している開環重合性基の開環重合を誘発するものであり、第四級アンモニウム塩、ホスホニウム塩およびスルホニウム塩などの各種オニウム塩類などが例示できる。

上記オニウム塩類としては、例えば、アデカオプトンCP-66およびアデカオプトンCP-77（いずれも商品名、旭電化工業（株）製）、サンエイドSI  
10 -60L、サンエイドSI-80LおよびサンエイドSI-100L（いずれも商品名、三新化学工業（株）製）、およびCIシリーズ（日本曹達（株）製）などの市販の化合物を用いることができる。

熱カチオン重合開始剤の配合割合は、樹脂成分100部に対し、0.01～5部の範囲とすることが好ましい。この配合割合が0.01部未満の場合には、熱  
15 の作用によりこれが活性化しても、開環重合性基の開環反応を十分に進行させることができないことが有る。また、これを5部を越えて配合したとしても、重合を進行させる作用はそれ以上高まらず、逆に硬化性能が低下することがある。

本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物に酸化防止剤を併用することができる。

20 例えば、フェノール系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、等が使用できる。

フェノール系酸化防止剤としては、ハイドロキノンモノメチルエーテル、2,6-ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン、2,2'-メチレンビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、トリエチレングリコール-ビス-[3-(3'-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)]プロピオネート、ベンタ  
25 エリスリトール-テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、n-オクタデシル-3-[(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、4,4'-チオビス(

3-メチル-6-tert-ブチル)フェノール、等が挙げられる。

イオウ系酸化防止剤としては、例えば、ジラウリル-3,3'-ジチオプロピオネート、ジミリスチル-3,3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3,3'-ジチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス-(3-ラウリルチオプロピオネート)、等が挙げられる。

リン系酸化防止剤としては、トリスノニルフェニルホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)4,4'-bis(フェニレン)ジホスファイト等が挙げられる。

10 酸化防止剤としては、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオール-ビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]等のヒンダードフェノール系の  
15 酸化防止剤等が好ましく使用できる。

酸化防止剤の使用量は、その酸化防止の効果が発現する限り特に限定されないが、一般的な使用量は、樹脂成分全体を100部として0.1~10部であり、0.5~5部が好ましい。

本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物(光カチオン重合性樹脂)を硬化  
20 させるには、カチオン重合開始種を光によって発生するイオン成分が必要である。このイオン成分、とりわけアニオン成分は、電気配線の腐食やマイグレーションを引き起こす可能性がある。また、環境面を考えると、本樹脂硬化物を使用した電気製品等が不当に廃棄された場合、環境中に溶出するイオン成分を最小限に抑えることが好ましい。以上の観点から、硬化物からのイオン成分の溶出を抑  
25 制させることが重要である。硬化物からのイオン成分の溶出抑制の程度は、硬化物の熱水抽出液における導電率の低下として調べることができる。

硬化物からのイオン成分の溶出を抑制させるために、本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物に無機系イオン交換体を添加することが好ましい。ここで、「無機系イオン交換体」とは、樹脂の骨格が炭素原子ではない無機原子(ジルコ

ニウム、アンチモン、ビスマス、マグネシウム、アルミニウム等)により構成され、かつ、イオン交換能を有するイオン交換体をいう。この無機系イオン交換体の具体例としては、陰イオン交換タイプとして、IXE-500、IXE-530、IXE-550、IXE-700、IXE-700F、IXE-800 (いずれも商品名、東亜合成(株)製)などが例示できる。また、陽イオン交換タイプとして、IXE-100、IXE-300が例示できる。更に、両イオン交換タイプとして、IXE-600、IXE-633、IXE-6136 (いずれも商品名、東亜合成(株)製)などの両イオン交換体を挙げることができる。

本発明の組成物において、陰イオン交換タイプ又は両イオン交換タイプの無機イオン交換体を使用することが好ましい。

無機系イオン交換体の添加量は、適宜選択できるが、一般には樹脂成分全体を100部として1~20部が好ましく、2~10部が更に好ましい。

本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物に無機系イオン交換体を使用すると、応用部品中に存在するイオン性不純物を除去することができるので、電気部品等の配線腐食やマイグレーションの発生を防止することができ、その部品の信頼性の向上及び耐久性の向上を達成することができる。

なお、本発明の樹脂組成物には、粘度上昇、チクソトロピー性の付与等を目的として、シリカ微粒子等のフィラーを配合することもできる。フィラーの添加量は適宜に調整可能であるが、低弾性率の維持等の面から、一般的使用量は本発明の樹脂成分100部に対し0~10部とするのが好ましい。

さらに、本発明の樹脂組成物には、密着性の更なる向上を目的として、シランカップリング剤等のカップリング剤を配合することも可能である。

本発明の樹脂組成物は、室温において非常に低弾性率でありながら形状変化後の復元性に優れ、かつ濡れ性の悪い基材への密着性に優れた硬化物を与えることから、このような物性を必要とする電子機器部材および光学部材の材料として、好適に使用できる。

本発明の硬化物の貯蔵弾性率( $G'$ )は、好ましくは $1.2 \times 10^5$  Pa以下であり、更に好ましくは $1.0 \times 10^5$  Pa以下である。

本発明の硬化物の $\tan \delta$ は、0.14以下であり、好ましくは $\tan \delta 0$ .



12以下であり、更に好ましくは $\tan \delta$  0.1以下である。

また、本発明の樹脂組成物は、室温における粘度を数百～数千 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ に調整することができるため、フィラーを配合するなどした後、スクリーン印刷等の印刷によって微細な形状に塗工することができる。

- 5      具体的には、透明タッチパネルの製造や、光ファイバーの製造等に用いられる。前者に於いては、例えば、ITO蒸着膜等の抵抗膜および／またはこの上に形成される導電膜を被覆する絶縁層として、或いは、ドットスペーサーとして使用することができる。また、後者に於いては、コーティング材として使用することができる。

- 10     以下、タッチパネル用被覆物の製造について説明する。

タッチパネル用被覆物として本発明の樹脂組成物を用いるには、活性エネルギー線の照射によりカチオン重合を開始させるカチオン重合開始剤を配合しておくことが好ましい。また、この重合を促進させるために増感剤を併用することもできる。本組成物を活性エネルギー線を照射して硬化させた後に、重合度を高める

- 15     ため、再度活性エネルギー線を照射したり、または加熱したりすることにより、後重合させることもできる。熱重合させるときは熱カチオン重合開始剤を配合しておくことが好ましい。また、粘度を調節するために、シリカ微粒子等のフィラーを配合しておいても良い。

- ドットスペーサーとして使用する場合、透明絶縁基板上にスパッタ法等によって形成されたITO蒸着膜に、本発明の樹脂組成物をスクリーン印刷等の方法で印刷し、縦横高さ数十 $\mu\text{m}$ スケールのドットを形成させる。これに紫外線等の活性エネルギー線を照射することにより、印刷された樹脂組成物を硬化させる。本発明の樹脂組成物は非常に低弾性率であり、かつ形状変化後の復元性に優れているため、感度の高いタッチパネルを作成する場合に好適に使用される。なお、濡れ性の悪いITO蒸着膜に対しても密着性が良いため、信頼性の点でも優れたものとなる。
- 20     25

ITO蒸着膜上に形成される銀等の導電膜に被覆して絶縁層とする場合でも、上述のドットスペーサーの時と同様、スクリーン印刷等の印刷技術が好適に使用できる。例えば、抵抗膜方式タッチパネルの構造を簡単に述べると、ITO蒸着

膜からなる透明な抵抗膜がパネル全体に形成され、その両端に銀等の導電膜が帯状に形成されているが、その両端の導電膜を被覆するように樹脂を塗工する場合、スクリーン印刷等の印刷による方法が好適である。その後、活性エネルギー線の照射によって樹脂を硬化させ、低弾性率、かつ形状変化後の復元性に優れた絶縁層を得ることができる。なお、導電膜の位置は、パネルの両端にある場合に限ったものではない。

光ファイバー用被覆物の製造について以下に説明する。

本発明の樹脂組成物は、光ファイバーの被覆物としても好適に使用できる。光ファイバーの被覆層に用いる樹脂組成物としては、塗布性に優れた低い粘度、優れた硬化性、柔軟性、広い温度範囲における物性変化が少ないこと、吸水性が低いこと等の物性が必要である。

本発明の樹脂組成物は、粘度を数100～数千 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ の範囲に調節することができるため、塗布性に優れている。また、アクリレート系等のラジカル重合系樹脂に見られる酸素による重合阻害を受けないため、本発明の樹脂組成物は、特に薄膜とした場合に優れた硬化性を示す。また、本硬化物は、室温付近における弾性率( $G'$ )および $\tan\delta$ を低くするために、ガラス転移温度がマイナス数十度となるように設計されている。このことは、かなり低い温度に於いても、物性の変化が少ないことを意味する。また、本硬化物は耐熱性に優れており、幅広い温度範囲に於いても物性変化が少ない利点を有する。また、アクリレート系樹脂では吸水率が比較的高いが、本組成物はブタジエン骨格とポリエーテル構造からなるため、本硬化物の吸水率が低いことも利点である。

以上のような物性を有することから、本発明の樹脂組成物は、光ファイバーの被覆材としても好適に使用できる。

光ファイバーの被覆方法としては、種々の方法が使用でき、特に限定するものではないが、一例を挙げると、ガラスファイバーを熱溶解紡糸した直後に樹脂層を通過させ、紫外線を照射して硬化させる方法が挙げられる。しかし、上記方法に限定するものではなく、スプレーによる塗工等、適宜方法を変えることは可能である。また、ガラスファイバーのみならず、プラスチックファイバーに使用することもできる。

本発明の樹脂組成物は、上記と別の観点から考えると、低弾性率かつ形状変化後の復元性に優れた硬化物を与えるため、感圧導電体の樹脂として使用することも可能である。例えば、本発明の樹脂組成物に、導電性の微粒子、および加熱して膨張するマイクロカプセルを配合し、活性エネルギー線で硬化させた後、加熱してマイクロカプセルを膨張させると、圧力印加時のみ導電性を示す感圧導電体とすることが可能である。

このような感圧導電体を使用して、種々のスイッチや透明タッチパネルを作成することも可能である。

本発明の組成物に液晶を含有させたものを、ITOなどの透明電極による対向電極と画素電極との間に入れて紫外線のような活性エネルギー線を照射して液晶パネルを作製することもできる。この液晶としては、ネマティック液晶、スメクティック液晶、コレステリック液晶などが使用できる。

本発明の組成物からの硬化物は、密着性が優れることから、電極と液晶層との剥離がなく不良品の発生を大幅に減らすことができる。

本発明の組成物は、弾性率が非常に小さいため、基板の変形や、異種材料の熱膨張係数の違いによる歪に由来する応力を最小限にとどめることができ、応力由来の剥離等を防止できることから、フレキシブル基板のコーティングや貼り合せ材料、金属とプラスチックのような熱膨張係数の異なる積層板の貼り合せ材料としても有用である。

また、弾性率が非常に小さいため、応力の蓄積を最小限に抑えながら接着することができることから、光ピックアップレンズの接着等、微妙な位置決めを必要とする部材の接着に対しても有用である。

#### 実施例

以下に、実施例及び比較例を示し、本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。なお、「部」及び「%」はいずれも質量基準によるものとする。

(実施例1～11、比較例1)

表1に示す成分を常法に従って混合し、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を

調製した後、物性を評価した。

表1および表4における略号は、以下の化合物を示す。

R 4 5 E P T : 成分A、両末端に水酸基を有するポリブタジエンの両水酸基をグリシジルオキシ基としたもの、ナガセケムテックス社(株)製デナレックスR

5 - 4 5 E P T

E H O X : 成分B、3-エチル-3-(2-エチルヘキシロキシメチル)オキセタン、東亜合成(株)製アロンオキセタンOXT-212

UVR 6 2 1 6 : 成分C、1, 2-エポキシヘキサデカン、ダウ・ケミカル日本(株)製UVR-6216

10 L I R 4 1 0 : 成分D、ポリイソブレンに無水マレイン酸を付加した後、メタノールにて開環したポリマー(ガラス転移点-59℃、分子量25,000)、(株)クラレ製クラブレンLIR-410

L I R 3 1 0 : 成分D、スチレン-イソブレン共重合体で、ガラス転移点-63℃、分子量31,000。(株)クラレ製クラブレンLIR-310

15 L I R 5 0 : 成分D、イソブレンホモポリマーで、ガラス転移点-63℃、分子量47,000。(株)クラレ製クラブレンLIR-50。

UVR 6 1 1 0 : 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ダウ・ケミカル日本(株)製UVR-6110

20 UV 9 3 8 0 C : 光カチオン重合開始剤、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネートを主成分とする光カチオン重合開始剤、GE東芝シリコーン(株)製UV-9380C

WPI 0 1 6 : 光カチオン重合開始剤、ビス[4-アルキル(C10-14)フェニル]ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、和光純薬製WPI-0

25 1 6

# 2 0 7 4 : 光カチオン重合開始剤、トリルクミルヨードニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ローディア製PHOTOINITIATOR 2074

WPI-003 : 光カチオン重合開始剤、ビス[4-アルキル(C10-14

) フェニル] ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、和光純薬製 WPI-003

Dc1173: 増感剤、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、チバ・スペシャルティケミカルズ社製、ダロキュア-1173

- 5 Irganox 1010: ヒンダードフェノール系酸化防止剤、ペンタエリスリトール-тетラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、チバ・スペシャルティケミカルズ社製イルガノックス 1010

物性の評価方法を以下に、また、評価結果を表 1 に示す。

10 ○粘度

粘度計(東機産業(株)製 E 型)にて 25℃における粘度を測定した。

○動的粘弾性測定 ( $G'$  および  $\tan \delta$ )

ポリテトラフルオロエチレン製の板に厚さ 1 mm の枠を作成し、組成物を流し込んだ後、水銀ランプにより紫外線を照射した。365 nm における強度 25 m

- 15 W/cm<sup>2</sup> で 2 分間照射し、裏面まで硬化したことを確認した後、表裏合計 4 回照射した。

得られた硬化物の動的粘弾性測定を、測定温度 25℃、振動数 1 Hz で行い、貯蔵弾性率 ( $G'$ ) および  $\tan \delta$  を評価した。

○密着性

- 20 ポリエチレンテレフタレート (PET) 上に蒸着した ITO に樹脂をバーコーターにて 50 μm に塗工し、紫外線を照射して樹脂を硬化させた。紫外線の照射条件は、160 W/cm 集光型高圧水銀灯 (一灯)、水銀灯高さ 10 cm、コンベアスピード 10 m/分、パス回数は指で硬化を確認してからさらに 5 回とした。

- 25 密着性は、硬化膜について、JIS K-5400 の X カットテープ法に従って評価した。

表 1

	实施例1	实施例2	实施例3	比较例1	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11
R45EPT	40	30	30		30	30	30	30	30	30	30	30
EHOX	60	30	20	90		20	20	40	40	40	20	20
UVR6216		20	20		40	20	20				20	20
LIR410		20	30		30	30	30	30				
LIR310									30		30	
LIR50										30		30
UVR6110				10								
UV9380C	1	1	1	1								
WPI-016					1.5	1.5	1.5					
#2074								1.5	1	1	1	1
De1173					1	1	1	2	2	2	2	2
Irganox1010							2	1	1	1	1	1
粘度(25°C)(mPa·s)	197	822	2,259	5	2,470	2,290	2,480	2,745	2,912	6,099	2,920	6,124
G' (Pa)	$9.0 \times 10^4$	$4.0 \times 10^4$	$3.7 \times 10^4$	$4.0 \times 10^5$	$6.2 \times 10^4$	$6.7 \times 10^4$	$5.7 \times 10^4$	$6.2 \times 10^4$	$7.8 \times 10^4$	$1.2 \times 10^5$	$6.0 \times 10^4$	$4.2 \times 10^4$
$\tan \delta$	0.09	0.10	0.10	0.01	0.12	0.10	0.12	0.07	0.12	0.08	0.13	0.12
密着性(点)	10	10	10	2	10	10	10	10	10	10	10	10

- ポリテトラフルオロエチレンで枠を作ったポリテトラフルオロエチレン製の板に硬化後1mm厚になるように実施例6で作製した組成物を流し込み、紫外線を照射して硬化させ硬化物を作製した。この硬化物を85℃に加熱し、時間経過とともに物性（貯蔵弾性率、 $\tan \delta$ 、着色）の変化を調べた。酸化防止剤を含む
- 5 実施例6の組成物を硬化させて得られた硬化物は、上記の強制経時試験において360時間経過しても着色や貯蔵弾性率の増加が少なく、 $\tan \delta$ の値も増加することはなかった。

物性の測定結果を表2に示す。

表 2

		硬化直後	65時間後	156時間後	360時間後
実施例6	着色	○	△	△	△
	G' (Pa)	$5.7 \times 10^4$	$7.8 \times 10^4$	$9 \times 10^4$	$9.6 \times 10^4$
	$\tan \delta$	0.12	0.10	0.09	0.06

着色：3段階で表示(厚さ1mmの膜で判定。)

○：わずかに着色、△：弱く着色、×：激しく着色

#### 10 (実施例12)

- 実施例6の組成物〔A成分(R45EPT)30部、B成分(EHOX)20部、C成分(UVR6216)20部およびD成分(LIR410)30部を配合したものに光カチオン重合開始剤(WPI-016)1.5部、増感剤(Dc1173)1部および酸化防止剤(Irganox1010)2部添加したもの
- 15 〕100質量部に表3に記載の無機系の陰イオン交換体または両イオン交換体(それぞれ東亜合成製)を2.5質量部または5質量部を加えて十分に混合して、IXE配合組成物を得た(IXE1~10)。これらIXE配合組成物および実施例6の組成物について紫外線照射による硬化性と硬化物を熱水抽出したものの導電率を測定した。物性の測定方法を以下に、また、測定結果を表3に記載し
- 20 た。

#### ○硬化性

IXE配合組成物の紫外線照射による硬化性能については、OPPフィルム(

- ポリプロピレンフィルム)に各組成物をバーコーターで $20\mu\text{m}$ に塗布し、 $80\text{ W/cm}$ 集光型高圧水銀灯(一灯)、水銀灯高さ $10\text{ cm}$ 、コンベアスピード $10\text{ m/分}$ にて紫外線を照射した。そして、紫外線照射後の塗布した組成物が硬化したかを評価した(組成物の硬化性は、組成物が硬化し組成物の染み出しがない状態に達したパス回数による)。

#### ○導電率

- I X E 配合組成物をポリテトラフルオロエチレンシート上に厚さ約 $1\text{ mm}$ で塗布し、高圧水銀ランプ( $365\text{ nm}$ 、 $150\text{ mW/cm}^2$ )を2分間照射して硬化させた後、裏返して更に同条件で2分間照射した。この操作を繰り返し、表裏合計4回(8分間)照射した。得られた硬化物約 $1\text{ g}$ (正確な質量は各硬化物ごとに測定した)とイオン交換水 $40\text{ g}$ とをポリプロピレン製容器に入れ、 $85^\circ\text{C}$ の恒温槽中 $60$ 時間保持した。 $60$ 時間後に、この水の導電率を測定した。なお、この導電率測定は、硬化物 $1\text{ g}$ 当り水 $100\text{ g}$ となるようにイオン交換水で調整して行った。

15



表 3

IXE配合組成物	IXE		硬化性	導電率 $\mu S/cm$
	種類	部数		
IXE-1	550	5	2	40
IXE-2	550	2.5	2	48
IXE-3	530	5	2	42
IXE-4	530	2.5	2	42
IXE-5	633	5	2	45
IXE-6	633	2.5	2	85
IXE-7	6136	5	2	47
IXE-8	6136	2.5	2	73
IXE-9	700F	5	2	12
IXE-10	700F	2.5	2	8
実施例6の組成物	なし	0	2	174

IXE550:ビスマス系陰イオン交換体

IXE530:ビスマス系陰イオン交換体

IXE633:アンチモン、ビスマス系両イオン交換体

IXE6136:ジルコニウム、ビスマス系両イオン交換体

IXE700F:マグネシウム、アルミニウム系陰イオン交換体

表3に示したように、IXE配合組成物の硬化性は、イオン交換体を含まない組成物の硬化性とほとんど差異が認められなかった。

- 表3に示したように、陰イオン交換体または両イオン交換体を組成物に配合して硬化させたものは、これらのイオン交換体を配合させていないものに比べ、明らかに導電率が減少した。このことから、硬化物から熱水によって抽出されるイオン成分を減らすことができたことが明らかである。

(実施例13、14)

- 表4に示す成分を常法に従って混合して得られた組成物について、以下の方法により硬化性の比較を行った。

OPPフィルム（ポリプロピレンフィルム）に表4に記載の組成物をバーコーターで20 $\mu$ mに塗布し、80W/cm集光型高圧水銀灯（一灯）、水銀灯高さ10cm、コンベアスピード10m/分にて紫外線を照射した。各紫外線照射後に、塗布膜の状態を指で確認した。塗布膜が硬化し組成物の染み出しがない状態に達したパス回数で硬化性を評価した。この結果を表4に記載した。

表4

	実施例13	実施例14
R45EPT	40	40
EHOX	60	—
UVR6216	—	60
WPI-003	3	3
Dc1173	1	1
硬化性	1	>10

#### 産業上の利用可能性

本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、非常に低弾性率でありながら形状変化後の復元性に優れ、ITO蒸着膜等の濡れ性の悪い基材への密着性にも優れた硬化物を与える、印刷等に使用可能な適度な粘度を有する樹脂組成物であるため、このような物性を必要とする電子機器部材または光学部材を製造する際に好適に使用できる。

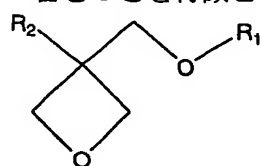
## 請 求 の 範 囲

1. ポリブタジエン骨格または水素添加ポリブタジエン骨格を有する分子の 1  
分子あたりグリシジルオキシ基を 2 個以上有する多官能エポキシポリマー（成分  
5 A）、

下記式（1）のオキセタン化合物（成分 B）および／または炭素数 8～30 の  
単官能エポキシ化合物（成分 C）、並びに

光カチオン重合開始剤（成分 X）とを

含むことを特徴とする活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。



(1)

- 10 式（1）中、R<sub>1</sub>は炭素数 6～30 個の分岐を有してもよいアルキル基又は炭  
素数が 4～30 のアルキル基で置換されたフェニル基を表し、R<sub>2</sub>は水素原子ま  
たは炭素数 1～6 個の分岐を有してもよいアルキル基を表わす。
2. 成分 A 以外の多官能エポキシ化合物および多官能オキセタン化合物を、樹  
脂成分全体を 100 部として 10 部以上含まない請求の範囲第 1 項記載の活性エ  
15 ネルギー線硬化型樹脂組成物。
3. ガラス転移温度が -30℃ 以下であるポリマー（成分 D）を含む請求の範  
囲第 1 項に記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。
4. ポリマー（成分 D）が、ポリブタジエンまたはポリイソプレンに無水マレ  
イン酸を 1 分子当たり 1～20 個付加した化合物、もしくはこれらをアルコール  
20 で開環させた化合物である請求の範囲第 3 項記載の活性エネルギー線硬化型樹脂  
組成物。
5. 酸化防止剤を含む請求の範囲第 1 項ないし第 4 項いずれか 1 つに記載の活  
性エネルギー線硬化型樹脂組成物。
6. 無機系イオン交換体を含む請求の範囲第 1 項ないし第 4 項いずれか 1 つに  
25 記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

7. 酸化防止剤及び無機系イオン交換体を含む請求の範囲第1項ないし第4項いずれか1つに記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。
8. 請求の範囲第1項ないし第4項いずれか1つに記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物に活性エネルギー線を照射することにより硬化してなる硬化物。
- 5 9. 請求の範囲第5項に記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物に活性エネルギー線を照射することにより硬化してなる硬化物。
10. 請求の範囲第6項に記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物に活性エネルギー線を照射することにより硬化してなる硬化物。
11. 請求の範囲第7項に記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物に活性エネルギー線を照射することにより硬化してなる硬化物。
- 10 12. 硬化物の動的粘弾性測定のも物性値が、25℃、1Hzにおいて貯蔵弾性率 ( $G'$ ) が  $1.2 \times 10^5$  Pa以下であり、かつ  $\tan \delta$  が0.14以下である請求の範囲第8項に記載の硬化物。
- 15 13. 硬化物の動的粘弾性測定のも物性値が、25℃、1Hzにおいて貯蔵弾性率 ( $G'$ ) が  $1.2 \times 10^5$  Pa以下であり、かつ  $\tan \delta$  が0.14以下である請求の範囲第9項に記載の硬化物。
14. 硬化物の動的粘弾性測定のも物性値が、25℃、1Hzにおいて貯蔵弾性率 ( $G'$ ) が  $1.2 \times 10^5$  Pa以下であり、かつ  $\tan \delta$  が0.14以下である請求の範囲第10項に記載の硬化物。
- 20 15. 硬化物の動的粘弾性測定のも物性値が、25℃、1Hzにおいて貯蔵弾性率 ( $G'$ ) が  $1.2 \times 10^5$  Pa以下であり、かつ  $\tan \delta$  が0.14以下である請求の範囲第11項に記載の硬化物。